

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-022732

(43)Date of publication of application : 21.01.1997

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/04

(21)Application number : 07-171120

(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 06.07.1995

(72)Inventor : MIYASAKA KOJIRO

KANO KOJI

ANZAI KAZUO

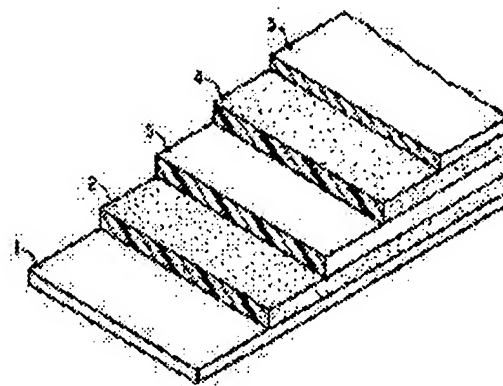
TSUCHIYA KENJI

## (54) POLYMER ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a polymer electrolyte secondary battery equipped with a positive electrode capable of inhibiting the decomposition of a non-aqueous solvent in a non-aqueous electrolytic solution caused by repeated charging and discharging by using electroconductive ceramic powder in lieu of carbon as the electroconductive material.

**SOLUTION:** A polymer electrolyte secondary battery includes an active material, electroconductive ceramic powder, a positive electrode 2 containing non-aqueous electrolytic solution and polymer for retaining it, and a negative electrode 4 containing active material to occlude and release lithium ions and retaining the non-aqueous electrolytic solution. The arrangement further includes a solid polymer electrolyte layer 5 interposed between the two electrodes 2, 4 and containing non-aqueous electrolytic solution and a polymer for retaining it.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**Disclaimer:**

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

**Notes:**

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (\*\*\*\*).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 01:54:04 JST 11/08/2007

Dictionary: Last updated 10/12/2007 / Priority: 1. Electronic engineering / 2. Chemistry / 3. Manufacturing/Quality

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The plus terminal containing the polymer holding an active material, conductive ceramic powder, nonaqueous electrolyte, and this electrolytic solution, The polymer electrolyte secondary battery characterized by providing the solid polymer electrolyte layer containing the polymer holding the nonaqueous electrolyte which intervened between the negative electrode holding nonaqueous electrolyte, and said plus terminal and the negative electrode, and this electrolytic solution, including the carbonaceous material which carries out occlusion discharge of the lithium ion.

[Claim 2] Said conductive ceramics are polymer electrolyte secondary batteries according to claim 1 characterized by electrical resistivity being below 200micro ohm-cm.

[Claim 3] Said conductive ceramics are polymer electrolyte secondary batteries according to claim 1 characterized by consisting of at least one sort chosen from the group of titanium nitride, tungsten carbide, titanium carbide, and tantalum carbide.

[Claim 4] Said conductive ceramic powder is a polymer electrolyte secondary battery according to claim 1 characterized by mean particle diameter being 0.05-5 micrometers.

[Claim 5] Said conductive ceramic powder is a polymer electrolyte secondary battery according to claim 1 characterized by being blended three to 15weight % all over said plus terminal.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the polymer electrolyte secondary battery which improved the plus terminal about a polymer electrolyte secondary battery.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] Development of the secondary battery in which it is small, a light weight and energy density are high, and repetition charge and discharge are still more possible is demanded with development of an electric device in recent years. The lithium secondary battery possessing the plus terminal which uses as an active material oxides, such as the negative electrode which uses lithium or a

lithium alloy as an active material, molybdenum and vanadium, titanium, or niobium, a sulfide, or selenide as such a secondary battery is known. However, since the dendrite of lithium will occur in the negative electrode if a charge-and-discharge cycle is repeated, the secondary battery equipped with the negative electrode which uses lithium or a lithium alloy as an active material has the problem that charge-and-discharge cycle life are short.

[0003] Since it is such, to the negative electrode, for example Corks, graphite, carbon fiber, a resin burning body, The carbonaceous material which carries out occlusion discharge of a lithium ion like thermal decomposition gaseous phase carbon is used, and it is  $\text{LiPF}_6$ . The nonaqueous solvent secondary battery using the electrolytic solution which consists of a nonaqueous solvent like an electrolyte and ethylene carbonate, and propylene carbonate is proposed. [ like ] Since said nonaqueous solvent secondary battery can improve degradation of the negative electrode characteristics by dendrite deposit, it can improve a battery life and safety.

[0004] The lithium intercalation battery which has the hybrid polymer electrolyte with which pliability was given to the U.S. Pat. No. 5,296,318 Description on the other hand by adding polymer to a plus terminal, the negative electrode, and an electrolyte layer and in which re-charge is possible, i.e., a polymer electrolyte secondary battery, is indicated. The active material which can carry out occlusion discharge of the lithium ion at the plus terminal which laminated the positive electrode layer to which such a polymer electrolyte secondary battery contains the polymer holding an active material, nonaqueous electrolyte, and this electrolytic solution in a charge collector, and a charge collector, It has the structure where the solid polymer electrolyte layer containing the polymer holding nonaqueous electrolyte and this electrolytic solution intervened between the negative electrodes which laminated the negative electrode layer containing the polymer holding nonaqueous electrolyte and this electrolytic solution.

[0005] By the way, positive active material [ like a lithium manganic acid ghost and a lithium cobalt oxide ] said whose positive electrode layer is, The nonaqueous electrolyte which consists of a nonaqueous solvent like the electrolyte and ethylene carbonate like 6 fluoridation phosphoric acid lithium, and propylene carbonate, It has the composition containing the polymer holding said electrolytic solution like the copolymer of vinylidene fluoride hexafluoropropylene (VDF-HFP), and the carbon for giving conductivity.

[0006] In the positive electrode layer of the composition mentioned above, the conductivity between said active materials and between an active material and said charge collector is secured by combination of carbon. However, if charge and discharge are performed in the polymer electrolyte secondary battery equipped with the plus terminal which contains such carbon as electric conduction material, in order to operate by the high voltage, the oxidative degradation of an electrolytic solution will happen mainly on carbon. This is considered to be because for the specific surface area to be [ carbon ] larger compared with an active material. Therefore, a decomposition reaction irreversible in addition to the usual charge-and-discharge reaction will be concurred with, and it becomes the fall of the cycle life of a battery, and the cause of self-discharge.

[0007] On the other hand, adding metallic aluminum powder as electric conduction material as positive active material is indicated by JP,H4-269455,A. However, since an oxide film is generated by the surface the end of aluminium powder at the time of charge, the conductivity of an active material falls. As a result, since degradation of a plus terminal is induced and a life becomes short, using metal powder as electric

conduction material has many points which should be improved.

[0008]

[Problem to be solved by the invention] This invention can control disassembly of the nonaqueous solvent in the nonaqueous electrolyte by repetition of charge and discharge by using conductive ceramic powder instead of carbon as electric conduction material, and it is going to offer the polymer electrolyte secondary battery equipped with the oxidation-resistant outstanding plus terminal.

[0009]

[Means for solving problem] The plus terminal where the polymer electrolyte secondary battery concerning this invention contains the polymer holding an active material, conductive ceramic powder, nonaqueous electrolyte, and this electrolytic solution, It is characterized by providing the solid polymer electrolyte layer containing the polymer holding the nonaqueous electrolyte which intervened between the negative electrode holding nonaqueous electrolyte, and said plus terminal and the negative electrode, and this electrolytic solution, including the carbonaceous material which carries out occlusion discharge of the lithium ion.

[0010]

[Mode for carrying out the invention] The polymer electrolyte secondary battery concerning this invention is hereafter explained with reference to drawing 1. the plus terminal laminated the positive electrode layer 2 to the charge collector 1 which consists of aluminum foil, for example -- it has structure. The negative electrode has the structure which laminated the negative electrode layer 4 to the charge collector 3 which consists of copper foil, for example, and said negative electrode layer 4 counters the positive electrode layer 2 of said plus terminal, and it is arranged. The solid polymer electrolyte layer 5 intervenes between said positive electrode layer 2 and said negative electrode layer 4.

[0011] Next, the positive electrode layer 2, the negative electrode layer 4, and the solid polymer electrolyte layer 5 which were mentioned above are explained in detail.

1) a positive electrode layer 2 -- this positive electrode layer 2 contains the polymer holding an active material, conductive ceramic powder, nonaqueous electrolyte, and this electrolytic solution.

[0012] As said active material, for example A lithium manganese multiple oxide, manganese dioxide, A lithium containing nickel oxide like  $\text{Li}_y\text{NiO}_2$  (however,  $y$  is  $0.05 < y \leq 1.0$  in an atomic ratio), A lithium content cobalt oxide like  $\text{Li}_y\text{CoO}_2$  (however,  $y$  is  $0.05 < y \leq 1.0$  in an atomic ratio), A lithium content nickel cobalt oxide like  $\text{Li}_y\text{Co}_z\text{nickel}_{1-z}\text{O}_2$  (however,  $y$  and  $z$  are  $0.05 < y \leq 1.0$  and  $0 < z \leq 1.0$  in an atomic ratio, respectively), A chalcogen compound like various oxides like the amorphous vanadium pentoxide containing lithium, 2 titanium sulfides, and 2 sulfuration molybdenum etc. can be used. A lithium manganese multiple oxide is desirable in particular. It is desirable that an empirical formula uses what is expressed with  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  (however,  $x$  is  $0.05 < x \leq 2.0$  in an atomic ratio) also in this lithium manganese multiple oxide. Service capacity of the equipped with the plus terminal containing the lithium manganese multiple oxide of such composition polymer electrolyte secondary battery improves.

[0013] As for said conductive ceramic powder, it is desirable that electrical resistivity is below 200micro ohm-cm. As such conductive ceramic powder, for example Titanium nitride powder (electrical resistivity; 180micro ohm-cm), At least one sort chosen from the group of tungsten carbide powder (electrical resistivity; 80micro ohm-cm), titanium carbide powder (electrical resistivity; 21.7micro ohm-cm), and tantalum carbide powder (electrical resistivity; 135micro ohm-cm) can be used.

[0014] As for said conductive ceramic powder, it is desirable for 0.05-5 micrometers of mean particle diameter to be 0.05-1 micrometer more preferably. As for said conductive ceramic powder, it is desirable to be blended three to 15weight % into said positive electrode layer. If the loadings of said conductive ceramic powder are carried out to less than 3weight %, it will become difficult to secure the conductivity between active materials and between an active material and a charge collector. On the other hand, when the loadings of said conductive ceramic powder exceed 15 weight %, there is a possibility that the quantity of the active material occupied in a positive electrode layer or polymer may be reduced relatively, and battery performances, such as capacity, may fall. The loadings of said more desirable conductive ceramic powder are 5 to 10 weight %.

[0015] Said electrolytic solution is prepared by dissolving an electrolyte in a nonaqueous solvent. As said nonaqueous solvent, for example Ethylene carbonate, propylene carbonate, Butylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, gamma-butyrolactone, a sulfolane, acetonitrile, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 3-dimethoxypropane, diethylether, tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, gamma-butyrolactone, etc. are mentioned -- it can do. Said nonaqueous solvent may be used independently, or two or more sorts may use it, mixing.

[0016] As an electrolyte contained in said nonaqueous electrolyte, for example Lithium perchlorate ( $\text{LiClO}_4$ ), 6 fluoridation phosphoric acid lithium ( $\text{LiPF}_6$ ), Howe lithium fluoride ( $\text{LiBF}_4$ ), The lithium salt (electrolyte) of 6 fluoridation arsenic lithium ( $\text{LiAsF}_6$ ), trifluoro meta-sulfonic acid lithium ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ), screw trifluoromethylsulfonyl imido lithium [ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ], etc. is mentioned.

[0017] As for the dissolved amount to said nonaqueous solvent of said electrolyte, it is desirable to carry out in l. and 0.5-2.0mol /. As said polymer, the copolymer of vinylidene fluoride hexafluoropropylene (VDF-HFP) can be used, for example. In such a copolymer, VDF contributes to improvement in mechanical intensity in the frame part of a copolymer, and HFP is incorporated into said copolymer in the amorphous state, and functions as maintenance of said electrolytic solution, and a penetration part of a lithium ion. Although said \*\*\*\* rate of HFP is dependent also on the synthetic method of said copolymer, it is usually just over or below 20 weight % at the maximum.

[0018] 2) a negative electrode layer 4 -- this negative electrode layer 4 contains the polymer holding the active material which carries out occlusion discharge of the lithium ion, nonaqueous electrolyte, and this electrolytic solution.

[0019] as said active material -- an organic polymer compound (for example, phenol resin --) The thing and corks which are obtained by calcinating polyacrylonitrile, cellulose, etc., thing [ which is obtained by calcinating a pitch ] or artificial graphite, and natural graphite, etc. can be mentioned. It is desirable especially to use the carbonaceous material obtained at the temperature of 500 degrees C - 3000 degrees C in the inert gas atmosphere of argon gas, nitrogen gas, etc. by calcinating said organic polymer compound in the state of ordinary pressure or pressure reduction as negative electrode active material.

[0020] The positive electrode layer mentioned above having explained said nonaqueous electrolyte and polymer and the same thing are used.

3) the polymer electrolyte layer 5 -- this polymer electrolyte layer 5 contains the polymer holding nonaqueous electrolyte and this electrolytic solution.

[0021] The positive electrode layer mentioned above having explained said nonaqueous electrolyte and

polymer and the same thing are used. The polymer electrolyte secondary battery concerning this invention is equipped with the plus terminal containing the polymer holding an active material, conductive ceramic powder, nonaqueous electrolyte, and this electrolytic solution. Since such a plus terminal can secure the conductivity between active materials and between an active material and a charge collector good with the blended conductive ceramic powder, it can take out predetermined potential.

[0022] Moreover, when charge and discharge are repeated about the polymer electrolyte secondary battery equipped with said plus terminal, the conductive ceramic powder contained all over said plus terminal can control disassembly of said nonaqueous solvent in order not to act as a catalyst to the nonaqueous solvent contained in nonaqueous electrolyte. Therefore, the polymer electrolyte secondary battery which can maintain high service capacity in a repetition of charge and discharge is realizable.

[0023]

[Working example] The work example of this invention is explained in detail hereafter.

First, lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) and manganese dioxide ( $\text{MnO}_2$ ) are mixed so that the molar ratio of Li and Mn may be set to 1:2. (Work example 1) An empirical formula is  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by heating this mixture at the temperature of 800 degrees C for 24 hours. The lithium manganese multiple oxide of the shape of a particle expressed was prepared. After continuing, dissolving the copolymer (the copolymerization ratio of HFP; 12 weight %) of vinylidene fluoride hexafluoropropylene (VDF-HFP) in acetone 11weight % and preparing acetone solution, Desired quantity addition mixture of said lithium manganese multiple oxide and the titanium nitride ( $\text{TiN}$ ) powder with a mean particle diameter of 0.2 micrometer was carried out at this acetone solution, respectively. This suspended solid was formed by casting and the 100-micrometer-thick sheet-like positive electrode layer was produced by neglecting and air-drying in normal temperature. The sheet-like positive electrode layer obtained by such a method has composition of 20 weight % of copolymers of VDF-HFP, 72 weight % of lithium manganese multiple oxides, and 8 weight % of titanium nitride powder.

[0024] Moreover, dissolve the copolymer (the copolymerization ratio of HFP; 12 weight %) of vinylidene fluoride hexafluoropropylene (VDF-HFP) in acetone 11weight %, and acetone solution is prepared. This acetone solution was formed by casting and the 30-micrometer-thick sheet-like solid polymer electrolyte layer was produced by neglecting and air-drying in normal temperature.

[0025] Furthermore, after dissolving the copolymer (the copolymerization ratio of HFP; 12 weight %) of vinylidene fluoride hexafluoropropylene (VDF-HFP) in acetone 11weight % and preparing acetone solution, Addition mixture was carried out so that the solid matter of said copolymer might become this acetone solution and said pitch based carbon fiber might become 80weight % 20weight % about a pitch based carbon fiber (the trade name by PETOKA, Inc.; mel BUROMMIRUDO). This suspended solid was formed by casting and the 100-micrometer-thick sheet-like negative electrode layer was produced by neglecting and air-drying in normal temperature.

[0026] Subsequently, said sheet-like positive electrode layer and aluminum foil (positive electrode current collector) are laminated using a double roll laminater, respectively. It was considered as the sheet-like plus terminal and said sheet-like negative electrode layer and copper foil (negative electrode collector) were simultaneously laminated using the double roll laminater, and considered it as the sheet-like negative electrode, said sheet-like solid polymer electrolyte layer was made to intervene between these plus terminals and the negative electrode, and it laminated using the double roll laminater. Said sheet-like thing is

immersed in the electrolytic solution by which 1mol/l. of 6 fluoridation phosphoric acid lithium ( $\text{LiPF}_6$ ) was dissolved in the mixed solvent (mixing ratio 2:1) of (ethylene carbonate EC)-dimethyl carbonate (DMC) in this five-layer laminated material for 10 minutes, and Said sheet-like positive electrode layer, The polymer electrolyte secondary battery of the structure shown in drawing 1 mentioned above by infiltrating said electrolytic solution into a sheet-like negative electrode layer and a sheet-like solid polymer electrolyte layer was manufactured.

[0027] (Comparative example 1) An empirical formula is  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by the same method as a work example 1 first. The lithium manganese multiple oxide of the shape of a particle expressed was prepared. After continuing, dissolving the copolymer (the copolymerization ratio of HFP; 12 weight %) of vinylidene fluoride hexafluoropropylene (VDF-HFP) in acetone 11weight % and preparing acetone solution, Desired quantity addition mixture of the lithium manganese multiple oxide and acetylene black of the shape of said particle was carried out by the conversion to the solid matter of said copolymer at this acetone solution, respectively. This suspended solid was formed by casting and the 100-micrometer-thick sheet-like positive electrode layer was produced by neglecting and air-drying in normal temperature. The sheet-like positive electrode layer obtained by such a method has composition of 20 weight % of copolymers of VDF-HFP, 72 weight % of lithium manganese multiple oxides, and 8 weight % of acetylene black. The polymer electrolyte secondary battery of the structure shown in drawing 1 by the same method as a work example 1 using such a sheet-like positive electrode layer was manufactured.

[0028] About the secondary battery of the acquired work example 1 and the comparative example 1, after performing charging current of 40mA, and constant current constant-potential charge of 4.2 V or 10 hours, it carried out by having repeated the charge and discharge discharged with 40mA current to 2.7V, and the service capacity of 1 cycle eye of each battery and 50 cycle eye was measured. as a result, the secondary battery of a work example 1 -- it is also absent -- it turned out that the service capacity of 200mAh and 50 cycle eye is 190mAh, and the service capacity of 1 cycle eye has high service capacity. Therefore, the polymer electrolyte secondary battery of work examples 1 and 2 can realize high capacity-ization. On the other hand, the service capacity of 1 cycle eye was [ the service capacity of 200mAh and 50 cycle eye of the secondary battery of the comparative example 1 ] 180mAh.

[0029] In addition, tungsten carbide, titanium carbide, and tantalum carbide were used instead of titanium nitride powder as conductive ceramic powder, respectively, the same sheet-like plus terminal as a work example 1 was produced, and the same secondary battery as a work example 1 was manufactured using these plus terminals. As a result, these secondary batteries had the same charge-and-discharge characteristics as a work example 1, and were high capacity.

[0030]

[Effect of the Invention] By using conductive ceramic powder instead of carbon as electric conduction material of a plus terminal according to this invention as explained in full detail above Disassembly of the nonaqueous solvent in the nonaqueous electrolyte by repetition of charge and discharge can be controlled, and the long polymer electrolyte secondary battery of the cycle life which can maintain high service capacity in a repetition of charge and discharge can be offered.



[Translation done.]

**Disclaimer:**

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

**Notes:**

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (\*\*\*\*).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

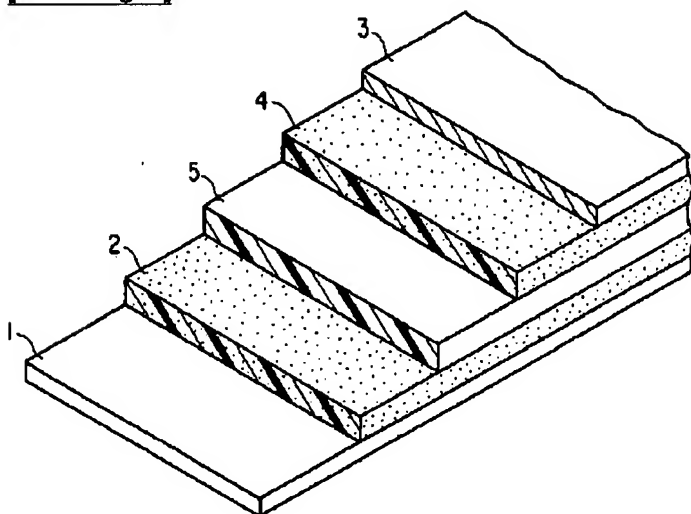
Translated: 01:55:03 JST 11/08/2007

Dictionary: Last updated 10/12/2007 / Priority: 1. Electronic engineering / 2. Chemistry / 3. Manufacturing/Quality

---

**DRAWINGS**

---

**[Drawing 1]**

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-22732

(43) 公開日 平成9年(1997) 1月21日

| (51) IntCl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I           | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|---------------|--------|
| H 0 1 M 10/40            |      |        | H 0 1 M 10/40 | Z      |
|                          |      |        |               | B      |
| 4/02                     |      |        | 4/02          | C      |
| 4/04                     |      |        | 4/04          | A      |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-171120

(22) 出願日 平成7年(1995) 7月6日

(71) 出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72) 発明者 宮坂 幸次郎

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(72) 発明者 加納 幸司

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(72) 発明者 安斎 和雄

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

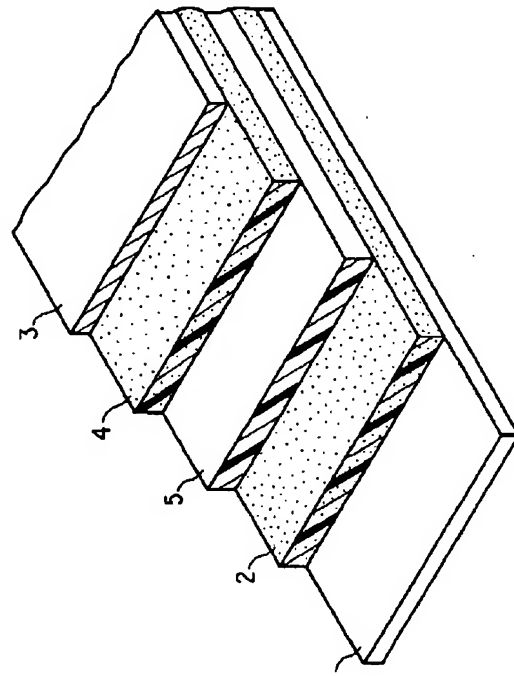
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 導電材としてカーボンの代わりに導電性セラミック粉末を用いることによって、充放電の繰り返しによる非水電解液中の非水溶媒の分解を抑制することが可能な正極を備えたポリマー電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 活物質、導電性セラミック粉末、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極と、リチウムイオンを吸蔵放出する活物質を含み、かつ非水電解液を保持した負極と、前記正極および負極の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備したことを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 活物質、導電性セラミック粉末、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極と、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極と、前記正極および負極の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備したことを特徴とするポリマー電解質二次電池。

【請求項2】 前記導電性セラミックは、電気抵抗率が $200\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載のポリマー電解質二次電池。

【請求項3】 前記導電性セラミックは、窒化チタン、炭化タングステン、炭化チタンおよび炭化タンタルの群から選ばれる少なくとも1種からなることを特徴とする請求項1記載のポリマー電解質二次電池。

【請求項4】 前記導電性セラミック粉末は、平均粒径が $0.05\sim5\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1記載のポリマー電解質二次電池。

【請求項5】 前記導電性セラミック粉末は、前記正極中に3~15重量%配合されることを特徴とする請求項1記載のポリマー電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリマー電解質二次電池に関し、特に正極を改良したポリマー電解質二次電池に係わる。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の発達にともない、小型で軽量、かつエネルギー密度が高く、更に繰り返し充放電が可能な二次電池の開発が要望されている。このような二次電池としては、リチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極と、モリブデン、バナジウム、チタンあるいはニオブなどの酸化物、硫化物もしくはセレン化物を活物質とする正極とを具備したリチウム二次電池が知られている。しかしながら、リチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極を備えた二次電池は、充放電サイクルを繰り返すと負極にリチウムのデンドライトが発生するため、充放電サイクル寿命が短いという問題点がある。

【0003】このようなことから、負極に、例えばコークス、黒鉛、炭素繊維、樹脂焼成体、熱分解気相炭素のようなリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料を用い、LiPF<sub>6</sub>のような電解質およびエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートのような非水溶媒からなる電解液を用いた非水溶媒二次電池が提案されている。前記非水溶媒二次電池は、デンドライト析出による負極特性の劣化を改善することができるため、電池寿命と安全性を向上することができる。

【0004】一方、米国特許第5,296,318号明細書には正極、負極および電解質層にポリマーを添加することにより柔軟性が付与されたハイブリッドポリマー電解質を有する再充電可能ナリチウムインターカレーション電池、つまりポリマー電解質二次電池が開示されている。このようなポリマー電解質二次電池は、集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と集電体にリチウムイオンを吸蔵放出し得る活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む負極層を積層した負極との間に非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層が介在された構造を有する。

【0005】ところで、前記正極層はリチウムマンガン酸化物、リチウムコバルト酸化物のような正極活物質と、六フッ化リン酸リチウムのような電解質およびエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートのような非水溶媒からなる非水電解液と、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体のような前記電解液を保持するポリマーと、導電性を付与するためのカーボンとを含む組成を有する。

【0006】前述した組成の正極層においてはカーボンの配合により前記活物質間および活物質と前記集電体との間の導電性を確保している。しかしながら、このようなカーボンを導電材として含有する正極を備えたポリマー電解質二次電池において充放電を行うと、高電圧で作動するために主としてカーボン上で電解液の酸化分解が起こる。これは、活物質に比べてカーボンの方が比表面積が大きいためであると考えられる。したがって、通常の充放電反応以外に不可逆な分解反応を併発することになり、電池のサイクル寿命の低下、自己放電の原因になる。

【0007】一方、特開平4-269455号公報には正極活物質として金属アルミニウム粉末を導電材として添加することが開示されている。しかしながら、アルミニウム粉末は充電時にその表面に酸化皮膜が生成されるため、活物質の導電性が低下する。その結果、正極の劣化を誘発して寿命が短くなることから、金属粉末を導電材として用いることには改善すべき点が多い。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、導電材としてカーボンの代わりに導電性セラミック粉末を用いることによって、充放電の繰り返しによる非水電解液中の非水溶媒の分解を抑制することが可能で、かつ耐酸化性の優れた正極を備えたポリマー電解質二次電池を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係わるポリマー電解質二次電池は、活物質、導電性セラミック粉末、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極と、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料を含

み、かつ非水電解液を保持した負極と、前記正極および負極の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備したことを特徴とするものである。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わるポリマー電解質二次電池を図1を参照して説明する。正極は、例えばアルミニウム箔からなる集電体1に正極層2を積層した構造とする。負極は、例えば銅箔からなる集電体3に負極層4を積層した構造を有し、前記負極層4が前記正極の正極層2に対向して配置されている。固体ポリマー電解質層5は、前記正極層2と前記負極層4の間に介在されている。

【0011】次に、前述した正極層2、負極層4、固体ポリマー電解質層5について詳細に説明する。

#### 1) 正極層2

この正極層2は、活物質、導電性セラミック粉末、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含有する。

【0012】前記活物質としては、例えばリチウムマンガ複合酸化物、二酸化マンガ、 $Li_yNiO_2$ （ただし、 $y$ は原子比で $0.05 < y \leq 1.0$ である）のようなリチウム含有ニッケル酸化物、 $Li_yCoO_2$ （ただし、 $y$ は原子比で $0.05 < y \leq 1.0$ である）のようなリチウム含有コバルト酸化物、 $Li_yCo_zNi_{1-z}O_2$ （ただし、 $y, z$ は原子比でそれぞれ $0.05 < y \leq 1.0, 0 < z < 1.0$ である）のようなリチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウムを含む非晶質五酸化バナジウムのような種々の酸化物、二硫化チタン、二硫化モリブテンのようなカルコゲン化合物等を用いることができる。特に、リチウムマンガ複合酸化物が好ましい。かかるリチウムマンガ複合酸化物の中でも、組成式が $Li_xMn_2O_4$ （ただし、 $x$ は原子比で $0.05 < x \leq 2.0$ である）で表されるものを用いることが好ましい。このような組成のリチウムマンガ複合酸化物を含む正極を備えたポリマー電解質二次電池は、放電容量が向上される。

【0013】前記導電性セラミック粉末は、電気抵抗率が $200 \mu\Omega \cdot cm$ 以下であることが好ましい。このような導電性セラミック粉末としては、例えば窒化チタン粉末（電気抵抗率： $180 \mu\Omega \cdot cm$ ）、炭化タングステン粉末（電気抵抗率： $80 \mu\Omega \cdot cm$ ）、炭化チタン粉末（電気抵抗率： $21.7 \mu\Omega \cdot cm$ ）および炭化タンタル粉末（電気抵抗率： $135 \mu\Omega \cdot cm$ ）の群から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

【0014】前記導電性セラミック粉末は、平均粒径が $0.05 \sim 5 \mu m$ 、より好ましくは $0.05 \sim 1 \mu m$ であることが望ましい。前記導電性セラミック粉末は、前記正極層中に3～15重量%配合されることが好ましい。前記導電性セラミック粉末の配合量を3重量%未満

にすると、活物質間および活物質と集電体との間の導電性を確保することが困難になる。一方、前記導電性セラミック粉末の配合量が15重量%を越えると正極層中に占める活物質やポリマーの量が相対的に低減されて容量等の電池性能が低下する恐れがある。より好ましい前記導電性セラミック粉末の配合量は、5～10重量%である。

【0015】前記電解液は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される。前記非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等を挙げることができる。前記非水溶媒は、単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよい。

【0016】前記非水電解液に含まれる電解質としては、例えば過塩素酸リチウム（ $LiClO_4$ ）、六フッ化リン酸リチウム（ $LiPF_6$ ）、ホウフッ化リチウム（ $LiBF_4$ ）、六フッ化砒素リチウム（ $LiAsF_6$ ）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ $LiCF_3SO_3$ ）、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [ $LiN(CF_3SO_2)_2$ ] などのリチウム塩（電解質）が挙げられる。

【0017】前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、 $0.5 \sim 2.0$ モル/lとすることが望ましい。前記ポリマーとしては、例えばビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン（VDF-HFP）の共重合体を用いることができる。このような共重合体において、VDFは共重合体の骨格部で機械的強度の向上に寄与し、HFPは前記共重合体に非晶質の状態に取り込まれ、前記電解液の保持とリチウムイオンの透過部として機能する。前記HFPの共重合割合は、前記共重合体の合成方法にも依存するが、通常、最大で20重量%前後である。

#### 【0018】2) 負極層4

この負極層4は、リチウムイオンを吸蔵放出する活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む。

【0019】前記活物質としては、例えば有機高分子化合物（例えば、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロース等）を焼成することにより得られるもの、コークスや、ピッチを焼成することにより得られるもの、または人造グラファイト、天然グラファイト等を挙げることができる。中でも、アルゴンガス、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中において、 $500^\circ C \sim 3000^\circ C$ の温度で、常圧または減圧状態で前記有機高分子化合物を焼成して得られる炭素質材料を負極活物質として用いることが好ましい。

【0020】前記非水電解液およびポリマーは、前述した正極層で説明したのと同様なものが用いられる。

### 3) ポリマー電解質層5

このポリマー電解質層5は、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む。

【0021】前記非水電解液およびポリマーは、前述した正極層で説明したのと同様なものが用いられる。本発明に係わるポリマー電解質二次電池は、活物質、導電性セラミック粉末、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極を備える。このような正極は、配合された導電性セラミック粉末により活物質間および活物質と集電体との間の導電性を良好に確保することができるため、所定の電位を取出すことができる。

【0022】また、前記正極を備えたポリマー電解質二次電池について充放電を繰り返した場合、前記正極中に含まれる導電性セラミック粉末は非水電解液に含まれる非水溶媒に対して触媒として作用しないために、前記非水溶媒の分解を抑制することができる。したがって、充放電の繰り返しにおいて高い放電容量を維持することが可能なポリマー電解質二次電池を実現できる。

### 【0023】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

(実施例1) まず、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) と二酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ ) を  $\text{Li}$  と  $\text{Mn}$  のモル比が 1:2 となるように混合し、この混合物を 800℃ の温度で 24 時間加熱することにより組成式が  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  で表される粒子状のリチウムマンガン複合酸化物を調製した。つづいて、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン (VDF-HFP) の共重合体 (HFP の共重合比率; 12 重量%) をアセトンに 11 重量% 溶解してアセトン溶液を調製した後、このアセトン溶液に前記リチウムマンガン複合酸化物および平均粒径 0.2  $\mu\text{m}$  の窒化チタン ( $\text{TiN}$ ) 粉末をそれぞれ所望量添加混合した。この懸濁物をキャストリングにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ 100  $\mu\text{m}$  のシート状正極層を作製した。このような方法により得られたシート状正極層は、VDF-HFP の共重合体 20 重量%、リチウムマンガン複合酸化物 72 重量% および窒化チタン粉末 8 重量% の組成を有する。

【0024】また、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン (VDF-HFP) の共重合体 (HFP の共重合比率; 12 重量%) をアセトンに 11 重量% 溶解してアセトン溶液を調製し、このアセトン溶液をキャストリングにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ 30  $\mu\text{m}$  のシート状固体ポリマー電解質層を作製した。

【0025】さらに、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン (VDF-HFP) の共重合体 (HFP の共重合比率; 12 重量%) をアセトンに 11 重量% 溶解してアセトン溶液を調製した後、このアセトン溶液

にビッチ系炭素繊維 (株式会社ベトカ社製商品名: メルブロンミルド) を前記共重合体の固形物が 20 重量%、前記ビッチ系炭素繊維が 80 重量% になるように添加混合した。この懸濁物をキャストリングにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ 100  $\mu\text{m}$  のシート状負極層を作製した。

【0026】次いで、前記シート状正極層とアルミニウム箔 (正極集電体) とをダブルロールラミネータを用いてそれぞれ積層し、シート状正極とし、同時に前記シート状負極層と銅箔 (負極集電体) とをダブルロールラミネータを用いて積層してシート状負極とし、これらの正極、負極の間に前記シート状固体ポリマー電解質層を介在させ、ダブルロールラミネータを用いて積層した。この 5 層積層物を六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) がエチレンカーボネート (EC) - ジメチルカーボネート (DMC) の混合溶媒 (混合比 2:1) に 1 モル/l 溶解された電解液に前記シート状物を 10 分間浸漬して前記シート状正極層、シート状負極層およびシート状固体ポリマー電解質層に前記電解液を含浸させることにより前述した図 1 に示す構造のポリマー電解質二次電池を製造した。

【0027】(比較例 1) まず、実施例 1 と同様な方法により組成式が  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  で表される粒子状のリチウムマンガン複合酸化物を調製した。つづいて、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン (VDF-HFP) の共重合体 (HFP の共重合比率; 12 重量%) をアセトンに 11 重量% 溶解してアセトン溶液を調製した後、このアセトン溶液に前記粒子状のリチウムマンガン複合酸化物およびアセチレンブラックを前記共重合体の固形物に対する換算でそれぞれ所望量添加混合した。この懸濁物をキャストリングにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ 100  $\mu\text{m}$  のシート状正極層を作製した。このような方法により得られたシート状正極層は、VDF-HFP の共重合体 20 重量%、リチウムマンガン複合酸化物 72 重量% およびアセチレンブラック 8 重量% の組成を有する。このようなシート状正極層を用いて実施例 1 と同様な方法により図 1 に示す構造のポリマー電解質二次電池を製造した。

【0028】得られた実施例 1 および比較例 1 の二次電池について、充電電流 40 mA、4.2 V、10 時間の定電流定電圧充電を行った後、2.7 V まで 40 mA の電流で放電する充放電を繰り返し行い、各電池の 1 サイクル目および 50 サイクル目の放電容量を測定した。その結果、実施例 1 の二次電池はいずれも 1 サイクル目の放電容量が、200 mAh、50 サイクル目の放電容量が 190 mAh で、高い放電容量を有することがわかった。したがって、実施例 1、2 のポリマー電解質二次電池は高容量化を実現することができる。これに対し、比較例 1 の二次電池は 1 サイクル目の放電容量が、200 mAh、50 サイクル目の放電容量が 180 mAh であ

った。

【0029】なお、導電性セラミック粉末として窒化チタン粉末の代わりに炭化タングステン、炭化チタンおよび炭化タンタルをそれぞれ用いて実施例1と同様なシート状正極を作製し、これらの正極を用いて実施例1と同様な二次電池を製造した。その結果、これらの二次電池は実施例1と同様な充放電特性を有し、高容量であった。

【0030】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば正極の導電材としてカーボンの代わりに導電性セラミック

粉末を用いることによって、充放電の繰返しによる非水電解液中の非水溶媒の分解を抑制でき、充放電の繰返しにおいて高い放電容量を維持することが可能なサイクル寿命の長いポリマー電解質二次電池を提供することができる。

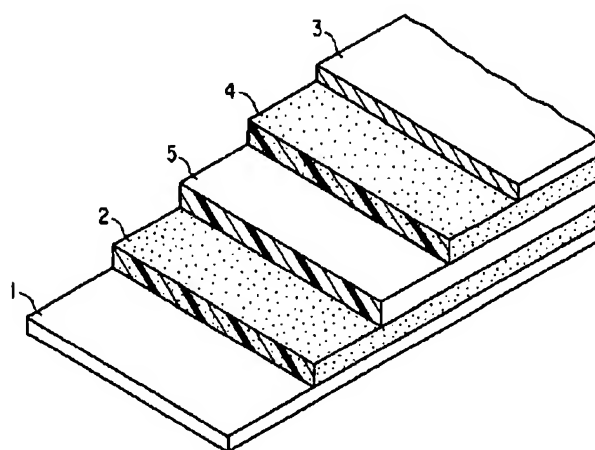
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るポリマー電解質二次電池を示す斜視図。

【符号の説明】

1、3…集電体、2…正極層、4…負極層、5…ポリマー電解質層。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 土屋 謙二

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内